

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 634 209

(21) N° d'enregistrement national :

88 09764

(51) Int Cl⁵ : C 07 F 15/00; B 01 J 31/24, 31/28; C 07 C 45/50, 47/00.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 13 juillet 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 19 janvier 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE I.N.P.T., Etablissement public à caractère scientifique, culturel et professionnel. — FR.

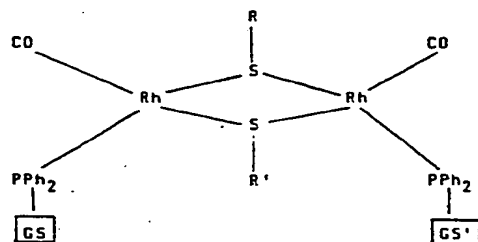
(72) Inventeur(s) : Philippe Kalck ; Francoise Serein-Spirau ; Alain Thorez.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Barre, Gatti et Laforgue.

(54) Nouveau composé organométallique supporté, procédé de préparation, et application comme catalyseur d'hydroformylation.

(57) L'invention concerne un nouveau composé organométallique supporté susceptible de jouer le rôle de catalyseur d'hydroformylation, notamment dans la réaction de transformation d'un alcène en un aldéhyde correspondant. Ce catalyseur comprend un cœur dinucléaire rhodié dicarbonyle dithiolato, lié à deux groupes-supports fonctionnalisés par un groupement diphenylphosphine. Il possède la formule suivante :



Chaque groupement diphenylphosphine des groupes-supports GS et GS' est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de

l'atome de phosphore de ce groupement, chaque soufre du cœur dinucléaire portant un radical hydrocarboné R ou R' à nombre de carbones compris entre 1 et 20. Ce composé organométallique possède une activité catalytique remarquable à l'égard des réactions d'hydroformylation, sans perte d'activité au cours de la réaction, et avec possibilité de récupération en vue d'un recyclage. De plus, il conditionne une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des aldéhydes linéaires.

FR 2 634 209 - A1

NOUVEAU COMPOSE ORGANOMETALLIQUE SUPPORTE,
 PROCEDE DE PREPARATION, ET APPLICATION
 COMME CATALYSEUR D'HYDROFORMYLATION

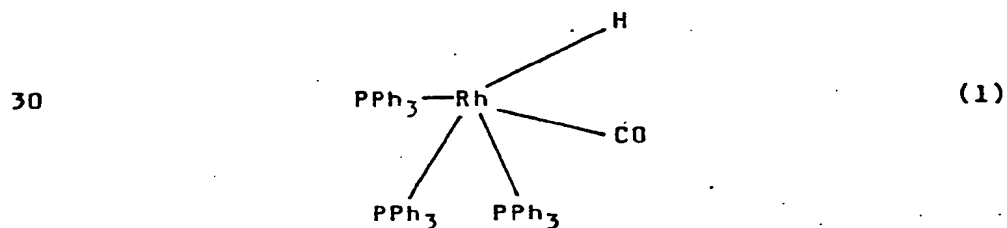
5 L'invention concerne un nouveau composé organométallique supporté du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié. Elle s'étend à un procédé de préparation de ce nouveau composé et à ses applications catalytiques en phase hétérogène, en particulier comme catalyseur
 10 d'hydroformylation d'alcène en vue d'obtenir l'aldéhyde correspondant.

Les réactions d'hydroformylation visent à transformer des alcènes notamment d'origine végétale ou provenant de coupes pétrolières, en aldéhydes qui sont des
 15 corps à forte valeur ajoutée, très utilisés dans la chimie des plastiques et en chimie organique. Ces réactions, qui sont de type catalytique, présentent donc une grande importance sur le plan économique et ont fait l'objet de nombreux travaux.

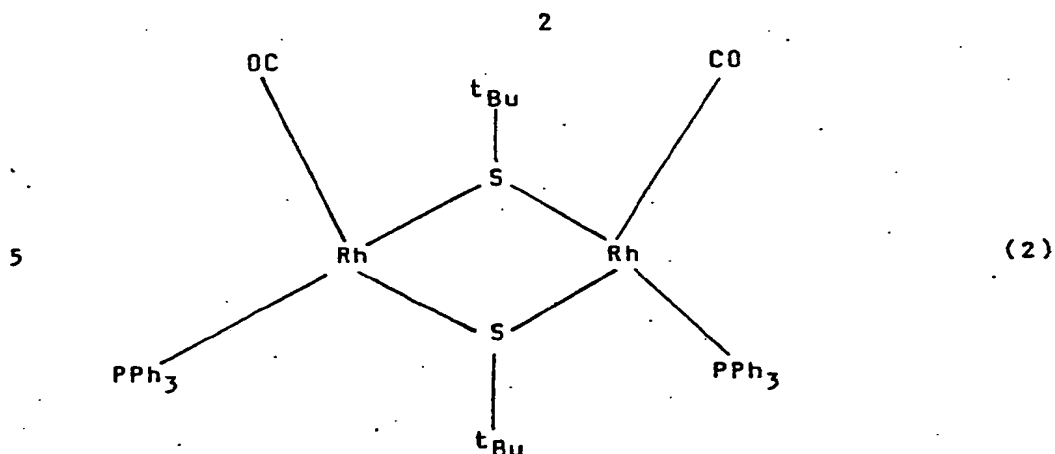
Connues depuis plus de 40 ans, ces réactions
 20 étaient initialement mises en oeuvre en phase homogène. Les premières réactions ont utilisé des catalyseurs au cobalt, mais les conditions de mise en oeuvre étaient extrêmement dures (pression : 200 bars ; température : 250° C).

Les catalyseurs au rhodium ont ensuite été
 25 étudiés afin d'adoucir les conditions de mise en oeuvre ; ainsi sont connus deux types de catalyseur au rhodium :

. d'une part, un catalyseur mononucléaire (WILKINSON) de formule :



. d'autre part, un catalyseur dinucléaire de
 formule :

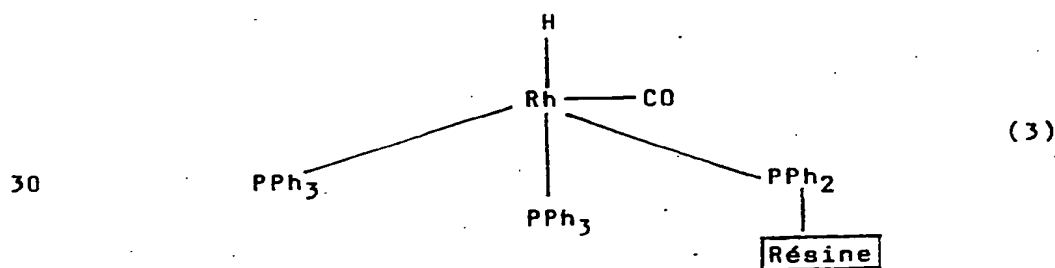


Toutefois, dans les réactions conduites en phase homogène, la récupération des produits de l'hydroformylation est délicate et s'accompagne d'une dégradation et d'une perte du catalyseur.

Il est à noter que le brevet FR n° 84.16007 prévoit un déroulement en milieu biphasique organique/aqueux afin de tenter de faciliter la séparation du catalyseur des produits de la réaction.

Pour tenter de remédier aux défauts des réactions connues, ont été étudiés des catalyseurs supportés au rhodium, qui permettent une séparation facile par simple filtration du catalyseur et des produits formés.

En premier lieu, Pittman a proposé de greffer le catalyseur mononucléaire (1) sur une résine possédant des groupements PPh_2 ("Pittman and Hirao J. Org. Chem. Vol 43, n° 4, 1978"). Ce greffage fournit un catalyseur comprenant un coeur mononucléaire rhodié sur lequel le ligand PPh_2 de la résine est directement lié par une liaison au rhodium, selon la formule :



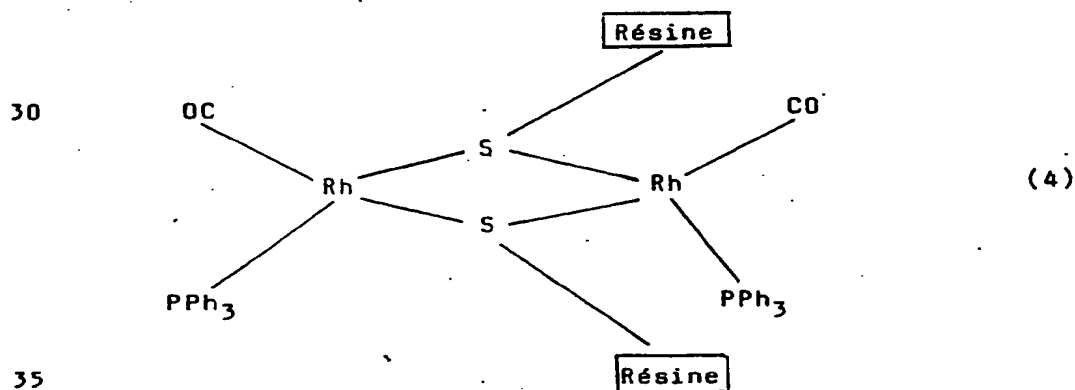
La catalyse de la réaction d'hydroformylation s'effectue par perte d'un ligand phosphoré du catalyseur et coordination de l'alcène.

5 Toutefois, ce système catalytique présente les défauts suivants : nécessité de travailler à moyenne pression (entre 10 et 40 bars), mauvaise sélectivité vis-à-vis des aldéhydes linéaires, apparition d'une réaction parasite d'isomérisation de l'alcène qui a tendance à réduire le
10 rendement de l'hydroformylation, formation d'agglomérats inactifs ("clusters") entre plusieurs molécules du catalyseur diminuant l'activité de celui-ci.

On sait que les catalyseurs dinucléaires au rhodium (type formule 2) permettent généralement de mettre en
15 oeuvre l'hydroformylation dans des conditions plus douces que les catalyseurs mononucléaires (formule 1 ou 3).

Les auteurs du brevet FR n° 77.33865 ont tenté de profiter de ces meilleures performances en réalisant un système catalytique par greffage du catalyseur dinucléaire
20 (2) sur une résine ; toutefois, pour préserver l'activité catalytique que l'on attribuait aux groupements PPh_3 (par analogie avec les mécanismes de la catalyse mononucléaire), ils se sont attachés à laisser intacts les groupements PPh_3 du catalyseur et ont utilisé les ponts soufrés pour réaliser le
25 greffage qui s'effectue au moyen d'une résine polystyrénique possédant des groupements thiol.

Ainsi, le catalyseur visé dans ce brevet possède la formule suivante :



Toutefois, il semble qu'un tel catalyseur ne soit pas utilisé en pratique, essentiellement en raison du fait qu'il se désactive au cours de la réaction d'hydroformylation, ce qui exige de le remplacer et interdit tout recyclage.

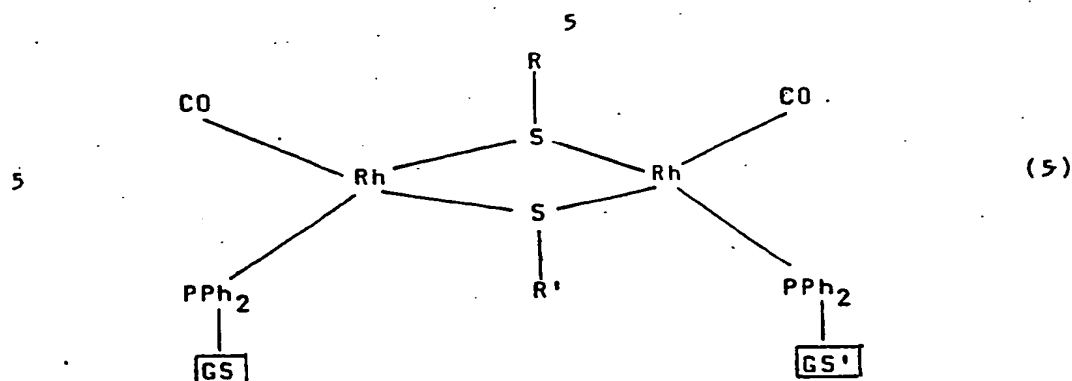
La présente invention se propose de fournir un nouveau composé organométallique supporté du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié, afin de pouvoir servir de catalyseur dans des réactions d'hydroformylation avec des conditions de mise en oeuvre douces (pressions inférieures à 10 bars, températures inférieures à 120° C et notamment de l'ordre de 50 à 80° C).

Un objectif de l'invention est de remédier au défaut du catalyseur dinucléaire rhodié proposé dans le brevet n° 77.33865, en fournissant un nouveau catalyseur de ce type, qui conserve son activité au cours de l'hydroformylation et puisse être récupéré sans fuites trop élevées de rhodium en vue d'être recyclé.

Un autre objectif est de fournir un catalyseur bénéficiant dans l'hydroformylation des alcènes d'une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des aldéhydes linéaires qui sont les composés les plus recherchés en pratique.

Un autre objectif est de fournir un catalyseur conduisant à une vitesse de réaction et un taux de conversion élevés. En particulier, l'invention vise un catalyseur d'hydroformylation qui autorise des vitesses de réaction compatibles avec un travail en continu dans des installations d'encombrement raisonnable.

A cet effet, le nouveau composé organométallique supporté visé par l'invention possède la formule suivante :



dans laquelle GS et GS' sont des groupes-soutiens, chacun
 10 constitué par un composé solide fonctionnalisé par un
 groupement diphénylphosphine qui est coordonné au rhodium par
 l'intermédiaire de l'atome de phosphore de ce groupement, et
 dans laquelle chaque soufre porte un radical hydrocarboné R ou
 R' à nombre de carbones compris entre 1 et 20.

15 Un tel composé se caractérise en ce que le
 cœur rhodié dinucléaire est greffé sur deux molécules des
 groupes-soutiens, par ses atomes de rhodium grâce aux
 groupements PPh₂ de la résine (contrairement au catalyseur (4)
 où le greffage est réalisé au moyen de groupements thiols de
 20 la résine sur les ponts soufrés du cœur dinucléaire).

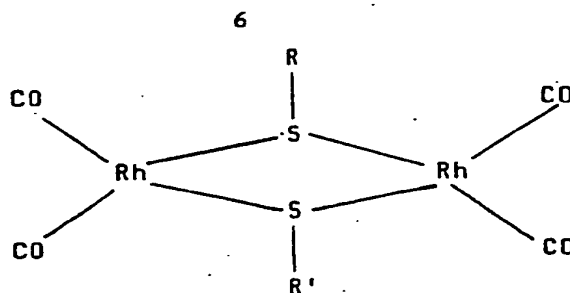
Les deux groupes-soutiens GS, GS' (identiques
 ou différents) peuvent être indépendants ou liés entre-eux (en
 général, les deux formes existent dans un même produit). De
 façon connue en soi, ces groupes-soutiens peuvent en
 25 particulier être des groupes polymériques choisis parmi les
 suivants : polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène,
 poly(styrène-divinylbenzène), polysiloxane. Ils peuvent aussi
 être des groupes minéraux du type silice greffée.

Les radicaux R et R' peuvent notamment être
 30 choisis parmi les suivants : butyle (en particulier
 tertiobutyle), méthyle, phényle, benzyle.

Un tel composé organométallique supporté
 bénéficie d'une préparation extrêmement simple et peu
 onéreuse, qui consiste :

35 . à dissoudre dans un solvant organique un
 précurseur rhodié tétracarbonyle de formule :

5



où R et R' sont des radicaux hydrocarbonés à nombre de 10 carbones compris entre 1 et 20,

et à mélanger ce précurseur dissous avec au moins un ligand solide GS-PPh₂ et/ou GS'-PPh₂, constitué par un groupe-support GS ou GS' fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine.

15

Ce mélange conditionne l'apparition d'une réaction spontanée de greffage du précurseur par substitution de deux de ses carbonyles.

Le précurseur dissous et le ligand solide sont de préférence mélangés dans des proportions telles que le rapport atomique P/Rh soit au moins égal à 1 de façon à conditionner dans le produit la présence de ligands phosphorés non coordonnés.

De façon inattendue, les expérimentations ont démontré que le composé organométallique supporté conforme à l'invention (5) possède une activité catalytique tout à fait remarquable à l'égard des réactions d'hydroformylation et ce, malgré la disparition des groupements PPh₃ du précurseur ; il est à l'heure actuelle difficile d'expliquer les mécanismes par lesquels s'effectue la catalyse.

30

L'hydroformylation d'alcène en aldéhyde correspondant consiste à faire réagir l'alcène avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Cette réaction effectuée en présence du catalyseur (5) conforme à l'invention peut être conduite à une température comprise entre 20° C et 120° C et préférentiellement entre 50° C et 80° C. La pression n'est pas critique et peut être la pression ambiante ; toutefois on préférera en pratique une petite surpression comprise entre 2 à 10 bars (notamment de l'ordre de 5 bar), de façon à augmenter le taux de conversion.

Ces conditions douces de mise en œuvre conduisent à un taux de conversion remarquable et une sélectivité très élevée vis-à-vis de la formation des aldéhydes linéaires. De plus, le catalyseur n'est pas consommé, ni désactivé, et peut être séparé par simple filtration en vue d'être intégralement récupéré et recyclé.

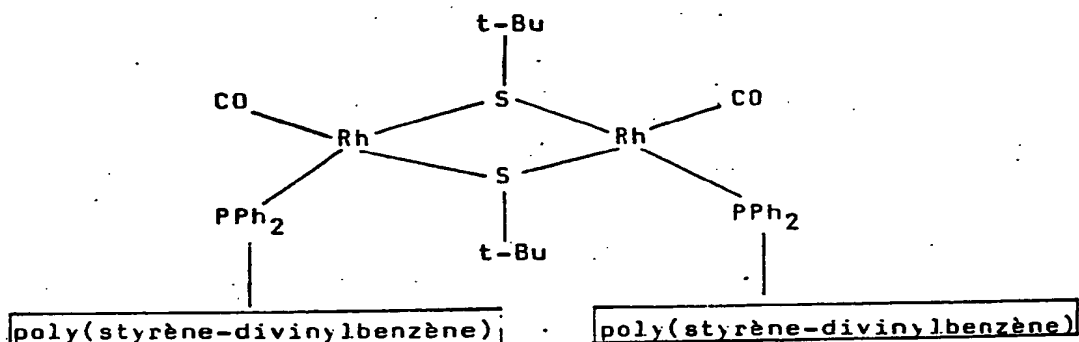
Les exemples qui suivent illustrent l'invention et son application à la catalyse d'hydroformylation d'alcènes.

EXEMPLE 1 : Préparation d'un composé organométallique conforme à l'invention

Le composé organométallique visé dans cet exemple possède la formule suivante :

15

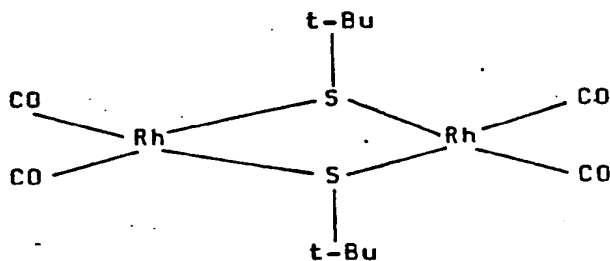
20



Les groupes-supports poly(styrène-divinylbenzène) peuvent être, soit non liés les uns aux autres, soit au contraire liés entre eux, les deux types de configurations se présentant le plus fréquemment de façon simultanée.

La préparation de ce composé a été réalisée à partir du précurseur tétracarbone suivant :

30



Ce précurseur tétracarbone est fabriqué de

façon connue en soi (P. KALCK, R. POILBLANC, Inorg. Chem. 14 (1975), 2927) par carbonylation du trichlorure de rhodium trihydraté qui conduit au composé $Rh_2(\mu-Cl)_2(CO)_4$, puis
5 par addition de deux équivalents de HS-t-Bu. Le précurseur ainsi préparé est recristallisé à partir d'une solution d'éther de pétrole en vue de sa purification.

La préparation du composé organométallique conforme à l'invention consiste à dissoudre à froid le
10 précurseur tétracarbonyle précité dans du toluène à raison de 0,1 g de précurseur pour 20 ml de toluène désaéré. La dissolution est faite sous atmosphère inerte.

Ensuite, on ajoute à la solution obtenue 5 g de résine poly(styrène-divinylbenzène) réticulée à 2 % de
15 divinylbenzène, fonctionnalisée par des groupements PPh_2 à raison de 3 milliéquivalents de phosphore par gramme de résine. La résine utilisée en l'exemple étant la résine "Réf : n° 93093" distribuée par la Société "Fluka". Ce mélange est effectué à 20° C sous atmosphère inerte (azote) à pression
20 ambiante, avec une agitation magnétique pendant 15 minutes.

Les proportions ci-dessus indiquées correspondent à un rapport atomique P/Rh égal à 30.

A la fin de la réaction, on interrompt l'agitation, on laisse décanter le milieu, on filtre la poudre
25 solide obtenu, on la lave à l'éther de pétrole et on la sèche sous pression réduite.

Le composé obtenu sous forme de fine poudre ocre est caractérisé par infrarouge : on enregistre deux vibrations d'extension CO à 1995 et 1967 cm^{-1} qui sont
30 caractéristiques de la formule indiquée plus haut.

EXEMPLE 2 : Réaction catalytique d'hydroformylation

Le composé organométallique préparé à l'exemple 1 est utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions d'hydroformylation d'alcène en aldéhyde. Le composé
35 peut être préparé préalablement comme précisé à l'exemple 1, puis introduit dans un réacteur d'hydroformylation ; il est également possible de réaliser, in situ, directement la préparation sus-évoquée à l'intérieur du réacteur immédiatement avant la réaction catalytique (résultats

identiques).

La réaction a été effectuée avec plusieurs alcènes : octène-1, hexène-1, allyl-benzène ou propényl-5 benzène (en l'exemple estragole), vinyl-2-furanne, à des températures variables (50° C, 80° C), des pressions variables (2 bars, 5 bars, 8 bars), avec des proportions variables dans le mélange gazeux réactif H_2/CO (mélange équimolaire 1/1, mélange 2/1), et des solvants différents (toluène, dichloro 1-10 2 éthane).

Le déroulement de chaque essai a consisté à disposer le composé organométallique précité dans le réacteur à raison d'environ 2,5 g, à fermer ledit réacteur et le mettre sous pression réduite. L'alcène à transformer est dissous dans 15 le solvant à raison de 5 cm³ d'alcène pour 20 cm³ de solvant et l'ensemble est introduit dans le réacteur par aspiration (25 cm³). Une turbine centrale permet d'agiter le milieu réactionnel et une circulation d'eau chaude dans la double enveloppe du réacteur permet de chauffer le milieu réactionnel 20 à la température choisie. Lorsque celle-ci est atteinte, l'on envoie le mélange gazeux réactif H_2/CO à la pression de travail choisie.

Au bout de 5 heures, la manipulation est arrêtée et, après refroidissement, le milieu réactionnel est 25 extrait du réacteur et le catalyseur est séparé par filtration. Après lavage à l'éther de pétrole, il est recyclé pour une nouvelle manipulation.

La phase liquide est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de 30 masse en vue de déterminer le taux de conversion I_c (quantité d'aldéhyde produite rapportée à la quantité d'alcène introduite), la sélectivité en aldéhyde linéaire $\frac{n}{n+1}$ (quantité

d'aldéhyde linéaire obtenue rapportée à la quantité totale 35 d'aldéhyde produite) ; de plus, la quantité de rhodium perdue par le catalyseur pendant chaque manipulation a été dosée par absorption atomique de façon à déterminer le rapport R_{Rh} de cette quantité perdue à la quantité totale de rhodium introduite. Le tableau ci-dessous résume les résultats 40 obtenus :

Alcène	Mélange gazeux H ₂ /CO	Température	Pression	Solvant	Tc	$\frac{n}{n+1}$	R _{rh}
Octène-1	1/1	50° C	5 bars	Toluène	77 %	91	ND
	1/1	80° C	5 bars	Toluène	98 %	94	ND
	1/1	80° C	8 bars	Toluène	96 %	97	ND
	1/1	80° C	2 bars	Toluène	67 %	90	ND
Hexène-1	1/1	80° C	5 bars	Toluène	95 %	96	< 0,02 %
	1/1	80° C	5 bars	Dichloro- éthane	60 %	97,4	0,8 %
	2/1	80° C	5 bars	Toluène	70 %	98,6	< 0,02 %
Estragole	1/1	80° C	5 bars	Toluène	75 %	96,6	0,04 %
Vinyl-2-furanne	1/1	80° C	5 bars	Toluène	96,6 %	n = 19 % f = 81 %	ND

10

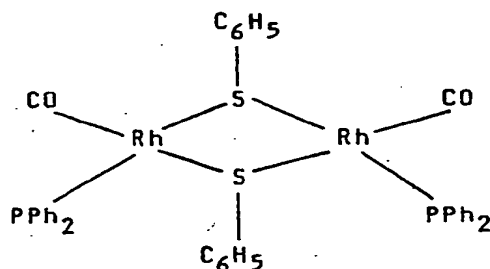
(ND signifi non déterminé).

Il est à noter que, même avec un mélange gazeux 2/1 enrichi en hydrogène, l'on n'observe pas la formation de produits secondaires d'hydrogénation quel que soit l'essai.

On constate que le catalyseur conforme à l'invention conduit à un taux de conversion élevé en aldéhyde, à une excellente sélectivité en aldéhyde linéaire qui sont les plus recherchés et à de très faibles pertes en rhodium qui permettent de le recycler en conservant son activité catalytique.

EXEMPLE 3 : Préparation d'un autre composé organométallique conforme à l'invention

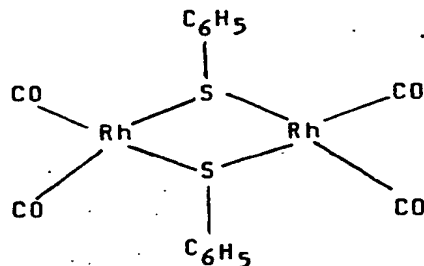
Le composé organométallique visé dans cet exemple est le suivant :



poly(styrène-divinylbenzène)

poly(styrène-divinylbenzène)

La préparation de ce composé est similaire à celle du précédent à partir du précurseur tétracarbonylé :



le rapport atomique P/Rh étant identique à celui de l'exemple 1 (30).

EXEMPLE 4 : Réaction catalytique

Le composé préparé à l'exemple 3 a été utilisé comme catalyseur d'hydroformylation de l'octène-1 dans une procédure de manipulation identique à celle de l'exemple 2, dans les conditions suivantes :

- mélange gazeux : $H_2/CO = 1/1$
- température : 80° C
- pression : 5 bars
- solvant : toluène
- durée : 5 heures

Le taux de conversion Tc obtenu est de 74 % et la sélectivité $\frac{n}{n+1}$ de 92 %.

$\frac{n}{n+1}$

EXEMPLE 5 : Préparation de composés ayant des rapports P/Rh différents

Les composés organométalliques visés dans cet exemple possèdent la même formule que celle de l'exemple 1, mais avec un rapport atomique P/Rh qui a été ajusté à des valeurs différentes : 10 et 20. Ce rapport est réglé en ajustant la quantité de résine par rapport à la quantité de rhodium lors de la préparation (quantité divisée par 3 ou par 1,5).

Dans ces composés, l'excès de ligand phosphoré est moindre que dans le composé de l'exemple 1 (quantité de ligand phosphoré non coordonné plus faible).

EXEMPLE 6 : Réaction catalytique

Les composés préparés à l'exemple 5 sont utilisés dans des réactions d'hydroformylation de l'hexène-1 selon la même procédure que celle de l'exemple 1, dans les mêmes conditions que l'exemple 4.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Catalyseur P/Rh	Tc	13	
		$\frac{n}{n+i}$	R _{Rh}
10	85 %	95 %	< 0,02 %
5 20	92 %	92,4 %	0,02 %

On constate qu'un excès de ligand phosphoré dans le catalyseur accroît le taux de conversion de la réaction, mais il n'apparaît pas de corrélation évidente entre cet excès et la sélectivité.

10 EXEMPLE 7 : Recyclage

On reproduit de façon répétitive une réaction d'hydroformylation de l'hexène-1 avec le catalyseur de l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

- 15 - mélange H₂/CO : 1/1
- température : 80° C
- solvant : toluène
- pression : 5 bars
- durée : 5 heures

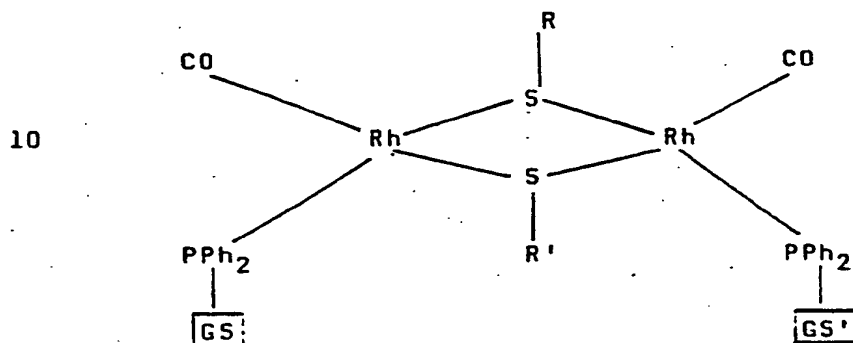
Les résultats des essais avec le catalyseur 20 avant utilisation (n° 1), après une utilisation (n° 2) et après deux utilisations (n° 3) sont résumés ci-après :

Catalyseur	Tc	$\frac{n}{n+i}$	R _{Rh}
n° 1	95 %	96 %	< 0,02 %
25 n° 2	95 %	96,6 %	0,02 %
n° 3	98 %	97,9 %	0,14 %

Il semble que des recyclages soient bénéfiques au taux de conversion et à la sélectivité (tout au moins sur un nombre limité de recyclages) ; par contre la 30 fuite de rhodium a tendance à croître.

REVENDICATIONS

1/ - Composé organométallique supporté, du type comprenant un coeur dinucléaire rhodié dicarbonyle dithiolato, lié à deux groupes-supports fonctionnalisés, caractérisé en ce qu'il possède la formule suivante :



dans laquelle GS et GS' sont des groupes-supports, chacun constitué par un composé solide fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine qui est coordonné au rhodium par l'intermédiaire de l'atome de phosphore de ce groupement, et dans laquelle chaque soufre porte un radical hydrocarboné R ou R' à nombre de carbones compris entre 1 et 20.

2/ - Composé organométallique selon la revendication 1, dans lequel les deux groupes-supports GS et GS' sont des groupes polymériques choisis parmi les suivants : polyéthylène, chlorure de polyvinyle, polystyrène, poly(styrène-divinylbenzène), polysiloxane.

3/ - Composé organométallique selon la revendication 1, dans lequel les groupes-supports GS et GS' sont des groupes minéraux du type silice greffée.

4/ - Composé organométallique selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, dans lequel les radicaux R et R' sont choisis parmi les suivants : butyle, méthyle, phényle, benzyle.

5/ Catalyseur d'hydroformylation en phase hétérogène, constitué par un composé organométallique supporté conforme à l'une des revendications 1 à 4.

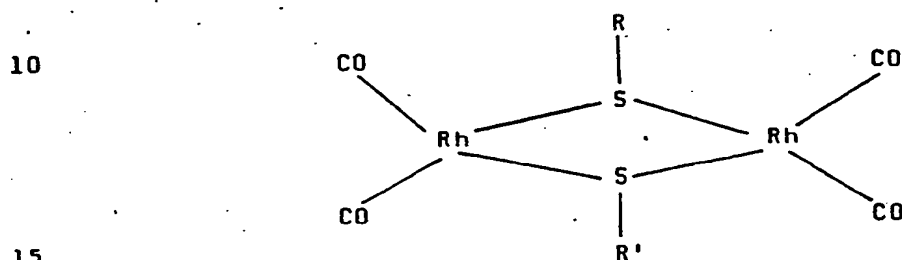
6/ - Catalyseur d'hydroformylation selon la revendication 5, dans lequel chaque radical R, R' est un

15

tertio-butyle et chaque groupe-support GS, GS' est un poly(styrène-divinylbenzène).

7/ - Procédé de préparation d'un composé organométallique supporté conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste :

. à dissoudre dans un solvant organique un précurseur rhodié tétracarbonyle de formule :



où R et R' sont des radicaux hydrocarbonés à nombre de carbones compris entre 1 et 20,

. et à mélanger ce précurseur dissous avec au moins un ligand solide GS-PPh₂ et/ou GS'-PPh₂, constitué par un groupe-support GS ou GS' fonctionnalisé par un groupement diphénylphosphine.

8/ - Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel l'on mélange le précurseur dissous et le ligand solide dans des proportions telles que le rapport atomique P/Rh soit au moins égal à 1.

9/ - Procédé de préparation selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel le précurseur est dissous dans un solvant parmi les suivants : toluène, dichloro 1-2 éthane, dichlorobenzène, méthanol.

10/ - Procédé d'hydroformylation d'alcène en phase hétérogène en vue d'obtenir l'aldéhyde correspondant, du type consistant à faire réagir l'alcène avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce que l'on choisit le catalyseur conforme à la revendication 5 et en ce que l'on conduit la réaction à une température comprise entre 20° C et 120° C.

11/ - Procédé d'hydroformylation selon la revendication 10, dans lequel la réaction est conduite à une

16

pression comprise entre 2 et 10 bars, à une température comprise entre 50° C et 80° C.

12/ - Procédé selon l'une des 5 revendications 10 ou 11, dans lequel, après la réaction d'hydroformylation, on sépare le catalyseur du milieu par filtration, et on le lave en vue d'un recyclage.